

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10180112
PUBLICATION DATE : 07-07-98

APPLICATION DATE : 24-12-96
APPLICATION NUMBER : 08355639

APPLICANT : COSMO OIL CO LTD;

INVENTOR : SHIBATA YUKIO;

INT.CL. : B01J 27/13 B01J 21/04 B01J 35/10 C10G 45/10 C10G 45/52

TITLE : CATALYST FOR HYDROGENATION OF HYDROCARBON OIL AND METHOD FOR
HYDROGENATION OF LIGHT OIL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for the hydrogenation of hydrocarbon oil which has high hydrogenation activity for aromatic compounds, high sulfur resistance, and a high desulfurization function and a method for producing a light oil blending base material having the low contents of sulfur and aromatic compounds by the catalytic reaction of light oil containing aromatic compounds with the use of the catalyst.

SOLUTION: This catalyst contains 1-30 mass % boria, 0.1-8 mass % at least one kind of metal of the platinum group, and 0.01-3 mass % halogen on a carrier containing 70-99 mass % alumina on the basis of the catalyst. The catalytic reaction of a light oil fraction containing aromatic compounds is carried out at 200-370°C, under a hydrogen partial pressure of 3-8MPa, and at a liquid space velocity of 0.3-5hr⁻¹ using the catalyst to hydrogenate light oil.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180112

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 27/13

B 0 1 J 27/13

M

21/04

21/04

M

35/10

3 0 1

35/10

3 0 1 A

C 1 0 G 45/10

C 1 0 G 45/10

Z

45/52

45/52

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平8-355639

(22) 出願日

平成8年(1996)12月24日

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 加藤 勝博

埼玉県幸手市権現堂1134-2

(72) 発明者 鈴木 悦夫

群馬県邑楽郡明和村大字新里689-8

(72) 発明者 塚越 正巳

埼玉県草加市花栗4-20-4-309

(74) 代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素油の水素化処理用触媒及び軽油の水素化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性とを合わせ持ち、かつ高い脱硫性能をも有する炭化水素油の水素化処理用触媒と、その触媒を使用して芳香族化合物を含む軽油の接触反応を行って低い硫黄含有率及び低い芳香族化合物含有率の軽油ブレンド基材を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ポリア1〜30質量%と、アルミナ70〜99質量%を含む担体に、触媒基準で、金属換算で、少なくとも1種の白金族金属0.1〜8質量%と、ハロゲン0.01〜3質量%を含有する触媒である。この触媒を使用して、3〜8MPaの水素分圧、200〜370℃の温度、及び0.3〜5hr⁻¹の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行って軽油を水素化処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボリア1～30質量%と、アルミナ70～99質量%を含む担体に、触媒基準で、金属換算で、白金族金属の少なくとも1種0.1～8質量%と、ハロゲン0.01～3質量%を含有させてなることを特徴とする炭化水素油の水素化処理用触媒。

【請求項2】 上記触媒の存在下で、3～8MPaの水素分圧、200～370℃の温度、及び0.3～5hr⁻¹の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素油の水素化反応に使用し、炭化水素油の芳香族化合物含有率及び硫黄含有率を低減させる触媒と、その触媒を使用した軽油の水素化処理方法とに関し、更に詳細には、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性とを合わせ持ち、かつ高い脱硫性能を有する触媒と、その触媒を使用して低い硫黄含有率及び低い芳香族化合物含有率の軽油ブレンド基材を製造する方法に関するものである。

【0002】

【技術背景】内燃機関として多用されているディーゼルエンジンは、原油の常圧蒸留によって得られる特定の沸点範囲の直留軽油留分、又はその直留軽油留分に水素化処理を施して得られる軽油留分、或いはそれら軽油留分を主基材とし、それに他のソースから得られる軽油留分をブレンドして得られる軽油を燃料としている。

【0003】ディーゼルエンジンに適する軽油直留留分は、原油単位量当たり限られた量しか原油に含まれておらず、しかも入手できる原油が年々重質化しているため、原油中の軽油直留留分の含有量が益々少なくなる傾向にある。そこで、軽油留分の必要量を確保するために、重質油を分解して、軽油基材に転化することも行われている。

【0004】一方、軽油の需要は、ディーゼルエンジン車の増加に伴う軽油の需要増大といった要因もあって、益々増大する傾向になり、近い将来、軽油の供給量が大幅に不足することが予想される。

【0005】原油から直留留分として得られる軽油留分の不足に対処する方法、言い換えれば軽油の需要増大に対応する一つの方法は、直留軽油留分にブレンドするブレンド基材の生産量を増やすことである。

【0006】そこで、接触分解装置から得られる特定の沸点範囲の軽質分解系軽油(Light Cycle Oil、以下、LCOと略記する)が、軽油用の新たなブレンド基材のための原料油として注目されている。それは、LCOは、軽油留分とは逆に、上述した原油の重質化により余剰傾向にあり、留分の需給バランスから言って、ブレンド基材に転用するのが望ましい留分だから

である。

【0007】しかし、LCOは多量の芳香族成分を含有しているため、LCOをそのままの性状で直留軽油留分にブレンドすると、芳香族化合物の含有率が増大して、そのブレンド軽油のセタン価を低下させ、軽油としての品質低下が懸念される。また、芳香族化合物の含有率が高いため、ブレンド軽油をディーゼルエンジンの燃料として使用した際、パティキュレートが発生量が著しく増加することも懸念される。パティキュレートは、芳香族化合物の一部が不完全燃焼することによって発生する微細粒子状の大気汚染物質であって、大気中への大量のパティキュレートの排出は、環境保全上、重大な問題を引き起こすことになる。その上、LCOは、独特の着色を呈しており、これをそのまま軽油のブレンド基材として用いると、製品軽油の色相面での品質が問題となる。

【0008】このような懸念等を解消し、LCOを良好なブレンド基材として使用するために、LCOに接触水素化処理を施し、LCO中の芳香族化合物の含有量を低減する試みがなされている。

【0009】しかし、従来の方法によってLCOを水素化処理しようとする、以下のような問題が生じる。

(1) LCOに比較的多量に含有されている硫黄化合物や、それらが水素化処理されて生成する硫化水素が、芳香族化合物の水素化反応を阻害すると共に、触媒上の活性点を被毒し、活性劣化を引き起こす原因になる。

(2) LCOは、直留軽油留分に比べて、全硫黄化合物含量は少ないものの、高沸点の難脱硫性硫黄化合物(例えば、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン)を高い含有率で含有するために、LCOに脱硫処理を施そうとしても、過酷な条件の深度脱硫を必要とし、経済的に引き合わない。

(3) 直留軽油に比べて全硫黄分は少ないものの、LCO中には、難脱硫性硫黄化合物が全硫黄化合物に対して高い組成比率で存在している。このため、原料油の性状や、生成油に要求される規格によっては、生成油中の硫黄分を所定レベルまで更に引き下げる必要があり、このような場合、触媒には、この難脱硫性硫黄化合物を水素化処理して除去できる、効率的、効果的な水素化(脱硫)性能が要求される。

【0010】従って、LCOを水素化処理して芳香族化合物を低減し、LCOを軽油留分の良好なブレンド基材として使用するために必要となる、LCOの水素化処理用触媒に要求される条件は、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性とを合わせ持ち、しかも難脱硫性硫黄化合物をも水素化処理して除去できる高い脱硫性能をも有することである。

【0011】ところで、LCOの水素化処理用触媒として試みられてきた従来の触媒は、2種類に大別され、その一つは主として軽質油の水素化処理に使用される水素化処理用触媒であり、他の一つは周期律表の第VIA族

金属—第V I I I族金属系触媒、例えば、アルミナ担体を使用したC o M o系やN i W系等の脱硫用触媒である。

【0012】しかし、上記の水素化処理用触媒は、ニッケル、パラジウム、白金等の耐硫黄性が乏しい金属種を触媒の活性成分として含んでいるため、原料油中に含まれる硫黄化合物分が数ppm以下という低硫黄雰囲気下でしか有効に機能しない。このため、硫黄化合物含有量がそれより高いL C Oの水素化処理に、上記の水素化処理用触媒を使用することは技術的に難しい。

【0013】また、上記の脱硫用触媒は、石油精製プロセスにおいて使用される代表的な水素化脱硫触媒であって、本来、水素化脱硫を目的とした触媒であるから、耐硫黄性は十分にあるものの、芳香族化合物、特に1環芳香族化合物の水素化性能は十分とは言えない。このため、上記の脱硫用触媒をL C Oの水素化処理用触媒として使用し、芳香族化合物を水素化してナフテン類に転化するには、10MPa程度の高い水素分圧下で、原料油の性状や反応温度等の他の条件によってはそれ以上の高い水素分圧下で、水素化処理を行うことが必要になり、設備費や運転費が高む。水素分圧を高くする代わりに、反応温度を上げることによって反応速度を速くし、芳香族化合物の転化を促進することもできるが、反応温度を高くすることは、発熱反応である水素化反応にとって反応平衡上不利になるばかりでなく、分解反応や縮重合反応等の副反応も著しく進行するため、水素化生成物の収率が低下し、経済的でない。しかも、高温反応であるため、生成油の色相問題が改善されず、更には、装置の設備費及び運転費が高むと言う問題も生じる。

【0014】以上のように、従来の触媒は、芳香族化合物に対する高い水素化活性と、高い耐硫黄性の双方を合わせ持ち、しかも難脱硫性硫黄化合物に対しても優れた脱硫性能を有する触媒と言う要求を満足せず、L C Oの水素化反応に使用し、L C Oの芳香族化合物含有率を低減させる処理には適していなかった。

【0015】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、第1には、炭化水素油、特に軽油留分を水素化処理して、芳香族化合物含有率を低減させるのに適する触媒を提供することであり、第2には、その触媒を使用して軽油留分を水素化処理する方法を提供することである。

【0016】

【発明の概要】本発明者らは、上記の目的を解決するために、検討を重ねた結果、まず、(a)核水素化により芳香族化合物を減少させるには、白金族金属系の触媒が有望であること、の知見を得た。但し、前述のように、白金族金属系触媒は耐硫黄性が低いため、これを高めるための検討を、更に重ねた結果、(b)触媒の酸性質が所定の値を有していれば、白金族金属が高い分散性で担持でき、下の(d)にも記載するように、耐硫黄性が顕

著に向上するばかりか、芳香族化合物の核水素化作用も顕著に向上すること、(c)活性金属として白金族金属を使用する触媒の酸性質は、意外にも、ボリアーアルミナからなる担体を用い、同時にハロゲンを導入することにより、好適な値に容易に調整することができること、

(d)この触媒によれば、比較的低コストで実施できる高い水素/オイル比で、かつ従来の水素化処理とはほぼ同様な水素分圧及び反応温度等の条件下において、硫黄化合物等による活性劣化が抑制され、またN i W系やC o M o系等の従来の脱硫用触媒、及び白金系水素化触媒に比べて、芳香族化合物に対して高い水素化活性を示すこと、の知見を得た。

【0017】本発明は、以上のような知見に基づくもので、(1)ボリア1~30質量%と、アルミナ70~99質量%を含む担体に、触媒基準で、金属換算で、白金族金属の少なくとも1種0.1~8質量%と、ハロゲン0.01~3質量%を含有させることを特徴とする炭化水素油の水素化処理用触媒、及び(2)上記触媒の存在下で、3~8MPaの水素分圧、200~370℃の温度、及び0.3~5hr⁻¹の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法を要旨とする。

【0018】本発明の触媒は、炭化水素油、特に軽油留分の水素化処理、例えば接触分解軽油、直留軽油、熱分解軽油、水素化処理軽油、脱硫処理軽油等の水素化処理に適している。これら原料油の代表的な性状例として、沸点範囲：150~450℃、硫黄分：2000質量ppm以下、好ましくは500質量ppm以下、芳香族化合物分：5~90容量%の範囲のものが挙げられる。

【0019】本発明の触媒の担体は、ボリアとアルミナを、ボリア：アルミナ(質量%)=1~30：70~99で含むものであり、ボリアがこの範囲から外れると、触媒の酸性質を好適な値に調整することが不可能ないしは極めて困難となるのみならず、ボリアが30質量%より多くなると、担体調製時、割れ等が起こるため、最終的に長さ、直径等が均一である触媒を調製することが困難となる。ボリア含有量は、好ましくは2~30質量%、より好ましくは2~20質量%である。

【0020】アルミナは、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ等の種々のアルミナを使用することができるが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でも γ -アルミナが適している。

【0021】以上の所定割合のボリアとアルミナとを含んで構成される担体の比表面積、細孔容積及び平均細孔径は、特に制限されるものではないが、耐硫黄性に優れ、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性が高い触媒にするためには、比表面積は100~600m²/g、好ましくは200~400m²/gの範囲にあり、細孔容積は0.4~1.2ml/gの範囲にあり、平均細孔径は50~200Å、好ましくは50~150Åの

範囲にあるものが適している。また、この担体は、アンモニア-TPD法で測定される酸量が0.6~3.5 mmol/gであることが好ましい

【0022】以上の担体に担持させる活性成分の白金族金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムのいずれでもよく、単独で又は2種以上を組合せて使用でき、好ましくは白金である。白金族金属は化合物の形で担持させるが、この化合物の具体例としては、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、有機酸塩が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。これらの化合物は、単独で担持させてもよいし、2種以上を組合せて担持させることもできる。

【0023】白金族金属の含有量は、触媒基準で、金属換算で、0.1~8質量%、好ましくは0.2~2質量%である。白金族金属が、0.1質量%未満では、白金族金属に帰属する活性点が十分に得られず、8質量%を超えると、白金族金属化合物の凝集等によって活性金属の分散性が悪くなるばかりでなく、効率的に分散させる活性金属含有量の限度を超えてしまうため、コスト的にも高くなる。

【0024】また、上記の白金族金属と共に担持させるハロゲンは、上記の白金族金属の化合物として塩化金属酸塩や塩化物等のハロゲン化物を使用する場合、あるいは後述する触媒調製の際に溶媒成分等として塩酸等のハロゲン化物を使用する場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、ハロゲン化物以外の化合物を使用する場合や、ハロゲン化物に由来するハロゲンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のハロゲン源、例えば、塩素、塩酸、過塩素酸、フッ酸、二酸化塩素、安定化二酸化塩素液、フッ素、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、臭素、臭化アンモニウム、ヨウ素、ヨウ化水素酸等を使用すればよい。

【0025】ハロゲンは、担体のボリアと共に、触媒の酸性質を向上させる作用をなすもので、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、白金族金属の分散性が向上し、かつ担体上の酸点の量が最適値を示して、芳香族化合物の吸着を促進し、芳香族化合物の水素化活性を向上させる。なお、ハロゲンが多すぎて触媒の酸性質が高くなりすぎると、芳香族化合物の過分解等のような好ましくない副反応を引き起こす。このように、ハロゲンの含有量は、触媒の酸性質と密接な関係を有しており、この酸性質を好適な値にするために、触媒基準で、元素換算で、0.01~3質量%、好ましくは0.1~1質量%とすることが重要である。

【0026】以上の成分からなる本発明の触媒において、アンモニア-TPD法で測定した酸量が、0.4~3 mmol/gであることが好ましい。ここで、アンモニア-TPD (Temperature Programmed Desorption) 法とは、試料(すな

わち、担体や触媒)の所定量を吸着管に充填し、前処理として不活性ガス流中で所定温度まで所定時間で昇温し、同気流中で同温度で所定時間保持し、室温まで所定時間で降温し、室温、常圧にて所定時間のアンモニア吸着を行った後、上記の不活性ガスを流した状態で、所定の減圧下で所定温度で所定時間の脱気処理を行い、この試料について、所定の昇温速度で、上記の不活性ガス流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、このスペクトルから得られるアンモニア量により酸量を特定する方法を言う。

【0027】酸量が、0.4 mmol/g未満であると、白金族金属の高い分散性が確保できず、また白金族金属の電子密度を減少させることが困難になるため、芳香族化合物の核水素化の向上効果及び耐硫黄性の向上効果を十分に得ることができず、3 mmol/gより多いと、原料油留分の過分解等の好ましくない副反応を引き起こす。なお、本発明の触媒においては、酸量が0.4~3 mmol/gの範囲内にあり、かつ各成分の含有率が上記した本発明の所定の範囲内にある場合に、本発明の目的(芳香族化合物の核水素化や難脱硫性硫黄化合物の低減等)をより効果的に達成することができる。

【0028】本発明の触媒は、以下のような方法で調製することができる。まず、ボリア-アルミナ担体の製造方法としては、(i)ボリア、アルミナのゲルを各々予め製造しておき、これらを混練、成型、焼成して得る方法、(ii)アルミナ又はアルミナ前駆体と、ホウ素化合物とを混合し、混練、成型、焼成して得る方法、等を採用することができる。このときのホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウム、ナトリウムボロハイドライド、過ホウ酸ソーダ、ホウ砂、三塩化ホウ素、ホウ酸メチル、ホウ酸ブチル等が挙げられる。

【0029】次に、以上のようにして調製した担体に活性成分を既知の方法により担持させて、本発明の触媒を調製する。第1の担持方法としては、酸、水、アルコール類等の溶媒に活性成分を溶解させて調製した溶液に、上記のようにして調製した担体を含浸させる含浸処理を1回以上行い、担体に活性成分を担持させる含浸法が挙げられる。このときの溶媒として、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶媒を使用することができる。含浸処理後に、乾燥、焼成が行われるが、含浸処理の回数が複数になる場合には、含浸処理毎に、乾燥、焼成を行ってもよい。

【0030】他の方法としては、担体として成形する前の担体材料に、活性成分の一部あるいは全部、場合によってハロゲン源の一部あるいは全部を混合し、一体的に成形する混練法、あるいは共沈法等が挙げられる。

【0031】以上に挙げた触媒の調製方法によって調製される本発明の触媒は、触媒としての機能が発現する限り、その比表面積、細孔容積及び平均細孔径が制限され

るものではないが、前述した担体と同様に、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるためには、次のような値を有するものが好適である。

【0032】比表面積は、 $100\sim600\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $200\sim400\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。細孔容積は、 $0.4\sim1.2\text{ml}/\text{g}$ が好ましく、 $0.5\sim0.9\text{ml}/\text{g}$ がより好ましい。平均細孔径は、 $50\sim200\text{\AA}$ が好ましく、 $50\sim150\text{\AA}$ がより好ましい。平均細孔径が 50\AA 未満であると、反応物質が細孔内に拡散し難くなるため、芳香族化合物及び難脱硫性硫黄化合物の水素化反応が効率的に進行しなくなる。 200\AA より大きいと、細孔内の拡散性は良いものの、細孔内表面積が減少するため、触媒の有効比表面積が減少し、活性が低くなる。

【0033】また、上記の細孔条件を満たす細孔の有効数を多くするために、触媒の細孔径分布（即ち、平均細孔径 $\pm 15\text{\AA}$ の細孔径を有する細孔の割合）は、 70% 以上が好ましく、より好ましくは 80% 以上である。

【0034】以上の触媒を使用する本発明の軽油の水素化処理方法は、 $3\sim8\text{MPa}$ の水素分圧、 $200\sim370^\circ\text{C}$ の温度、及び $0.3\sim5\text{hr}^{-1}$ の液空間速度の条件で、以上の触媒と芳香族化合物を含む軽油留分とを接触させて、芳香族化合物の核水素化を行って芳香族分を減少し、また難脱硫性等の硫黄化合物分を減少する方法である。なお、この芳香族化合物を含む軽油留分の代表的な性状は、前述の本発明の触媒が適用できる原料油の性状例として挙げたものと同じである。

【0035】本発明の水素化処理方法を、商業規模で行うには、本発明の触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応器内に形成し、この反応器内に原料油を導入し、上記の条件下で水素化反応を行えばよい。最も一般的には、固定床式触媒層を反応器内に形成し、原料油を反応器の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応器の下部から生成物を流出させるものか、反対に原料油を反応器の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応器の上部から生成物を流出させるものである。

【0036】本発明の触媒は、単独の反応器に充填して一段の水素化処理を行う場合にも使用することもできるし、幾つかの反応器に充填して多段の連続した水素化処理を行う場合にも使用することができる。特に、原料油が比較的重質の場合には、多段の水素化処理を行うのが好ましい。

【0037】

【実施例】

〔触媒の調製〕以下の実施例及び比較例で調製した触媒及び調製前の担体についてのアンモニア-TPD法の測定要領は、次の通りとした。日本ベル株式会社製のアンモニア-TPD装置を使用し、試料（担体及び触媒）

0.1g を吸着管に充填し、前処理としてHe気流中で

500°C まで50分間かけて昇温し、同気流中で 500°C で1時間保持し、室温まで11分30秒間で降温し、室温、常圧にて15分間アンモニアを吸着させた後、Heを流した状態で、 150Torr の減圧下で 100°C で12分30秒間、脱気処理を行った。この脱気後の試料について、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で、He気流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、全アンモニア脱離量を求め、酸量とした。

【0038】実施例1

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.74\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 $374\text{m}^2/\text{g}$ のボリアーアルミナ（ボリア/アルミナ質量比 $=10/90$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成形物、酸量 $0.90\text{mmol}/\text{g}$ ） 27.73g を投入し、そこへ 24.13g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.3700g を溶解させた水溶液をピペットを用いて添加した。約 25°C で2時間浸漬後、風乾し、マッフル炉で浸漬混合物の温度を 120°C に上げ、約1時間乾燥させた。次いで、 500°C で4時間焼成し、触媒Aを得た。

【0039】触媒Aの組成は、Pt（ 0.49 質量%）-Cl（ 0.05 質量%）/ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ （ 99.46 質量%）であった。触媒Aの物理性状は、表面積 $351\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.75\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 64\AA であった。触媒Aの酸量は、 $0.74\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0040】実施例2

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じボリアーアルミナ 19.07g を投入し、そこへ 16.59g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.5115g を溶解させた水溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Bを得た。

【0041】触媒Bの組成は、Pt（ 1.00 質量%）-Cl（ 0.06 質量%）/ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ （ 98.94 質量%）であった。触媒Bの物理性状は、表面積 $313\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.78\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Bの酸量は、 $0.72\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0042】実施例3

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.85\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 $383\text{m}^2/\text{g}$ のボリアーアルミナ（ボリア/アルミナ質量比 $=20/80$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成形物、酸量 $0.83\text{mmol}/\text{g}$ ） 19.66g を投入し、そこへ 16.71g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.5272g を溶解させた水溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Cを得た。

【0043】触媒Cの組成は、Pt（ 1.00 質量%）-Cl（ 0.07 質量%）/ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ （ 98.93 質量%）であった。触媒Cの物理性状は、表面

積 $316\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.78\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Cの酸量は、 $0.71\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0044】実施例4

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じボリアーアルミナ 27.73g を投入し、そこへ 24.13g の 40% 塩酸水溶液に塩化白金酸6水和物 0.3721g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Dを得た。

【0045】触媒Dの組成は、Pt ($0.50\text{質量}\%$) - Cl ($2.96\text{質量}\%$) / $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($96.54\text{質量}\%$)であった。触媒Dの物理性状は、表面積 $318\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.76\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 65\AA であった。触媒Dの酸量は、 $0.74\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0046】実施例5

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じボリアーアルミナ 37.38g を投入し、そこへ 32.52g の 10% 塩酸水溶液に塩化白金酸6水和物 0.4995g と塩化パラジウム 0.1712g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Eを得た。

【0047】触媒Eの組成は、Pt ($0.51\text{質量}\%$) - Pd ($0.27\text{質量}\%$) - Cl ($0.27\text{質量}\%$) / $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($98.95\text{質量}\%$)であった。触媒Eの物理性状は、表面積 $317\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.73\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Eの酸量は、 $0.75\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0048】実施例6

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じボリアーアルミナ 37.29g を投入し、そこへ 31.70g の 10% 塩酸水溶液に塩化白金酸6水和物 0.5128g と塩化パラジウム 0.3139g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Fを得た。

【0049】触媒Fの組成は、Pt ($0.51\text{質量}\%$) - Pd ($0.69\text{質量}\%$) - Cl ($0.36\text{質量}\%$) / $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($98.44\text{質量}\%$)であった。触媒Fの物理性状は、表面積 $312\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.77\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 65\AA であった。触媒Fの酸量は、 $0.72\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0050】実施例7

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じボリアーアルミナ 37.66g を投入し、そこへ 32.01g の 10% 塩酸水溶液に塩化白金酸6水和物 0.5006g と塩化パラジウム 0.6278g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Gを得た。

【0051】触媒Gの組成は、Pt ($0.48\text{質量}\%$)

- Pd ($0.93\text{質量}\%$) - Cl ($0.46\text{質量}\%$) / $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($98.13\text{質量}\%$)であった。触媒Gの物理性状は、表面積 $316\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.73\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 64\AA であった。触媒Gの酸量は、 $0.71\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0052】実施例8

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.74\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 $383\text{m}^2/\text{g}$ のボリアーアルミナ (ボリア/アルミナ質量比 $=20/80$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成形物、酸量 $0.83\text{mmol}/\text{g}$) 37.39g を投入し、そこへ 31.77g の 10% 塩酸水溶液に塩化白金酸6水和物 0.5012g と塩化パラジウム 0.1712g を溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Hを得た。

【0053】触媒Hの組成は、Pt ($0.49\text{質量}\%$) - Pd ($0.27\text{質量}\%$) - Cl ($0.25\text{質量}\%$) / $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($98.99\text{質量}\%$)であった。触媒Hの物理性状は、表面積 $321\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.70\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Hの酸量は、 $0.74\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0054】比較例1

ナス型フラスコ中に、細孔容積 $0.73\text{ml}/\text{g}$ 、表面積 $380\text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ (直径 $1/16$ インチの柱状成形物、酸量 $0.56\text{mmol}/\text{g}$) 47.67g を投入し、そこへ 39.57g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.6360g を溶解させた水溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Iを得た。

【0055】触媒Iの組成は、Pt ($0.53\text{質量}\%$) - Cl ($0.46\text{質量}\%$) / Al_2O_3 ($99.01\text{質量}\%$)であった。触媒Iの物理性状は、表面積 $315\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.68\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 66\AA であった。触媒Iの酸量は、 $0.44\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0056】比較例2

ナス型フラスコ中に、比較例1で用いたものと同じアルミナ 23.23g を投入し、そこへ 16.96g のイオン交換水に塩化白金酸6水和物 0.6230g を溶解させた水溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Jを得た。

【0057】触媒Jの組成は、Pt ($1.11\text{質量}\%$) - Cl ($0.64\text{質量}\%$) / Al_2O_3 ($98.25\text{質量}\%$)であった。触媒Jの物理性状は、表面積 $291\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.63\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径 70\AA であった。触媒Jの酸量は、 $0.39\text{mmol}/\text{g}$ であった。

【0058】比較例3

ナス型フラスコ中に、実施例1で用いたものと同じボリアーアルミナ 27.73g を投入し、そこへ 24.13

gの70%塩酸水溶液に塩化白金酸6水和物0.3719gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Kを得た。

【0059】触媒Kの組成は、Pt(0.48質量%) - Cl(3.77質量%) / $B_2O_3 - Al_2O_3$ (95.75質量%)であった。触媒Kの物理性状は、表面積298m²/g、細孔容積0.65ml/g、平均細孔径68Åであった。触媒Kの酸量は、0.76mmol/gであった。

【0060】比較例4

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.54ml/g、表面積582m²/gの酸型のUSY型ゼオライト粉末(ゼオライトのシリカ/アルミナmol比=36、ユニットセルサイズ=24.28Å、酸量0.08mmol/g)37.29gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液22.102gに塩化白金酸6水和物0.4995gと塩化パラジウム0.3139gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Lを得た。なお触媒Lは、粉碎後、16~32メッシュの粒径のものを活性試験に使用した。

【0061】触媒Lの組成は、Pt(0.51質量%) - Pd(0.50質量%) - Cl(0.34質量%) / ゼオライト(98.65質量%)であった。触媒Lの物理性状は、表面積484m²/g、細孔容積0.49ml/gであった。触媒Lの酸量は、0.06mmol/gであった。

【0062】比較例5

触媒の前処理条件

圧力(水素分圧) : 4.9MPa
 雰囲気 : 水素ガス流通下
 温度 : 150℃にて1.5hr維持、次いで300℃にて2hr維持のステップ昇温

水素化反応条件

反応温度 : 300又は350℃
 圧力(水素分圧) : 4.9MPa
 液空間速度 : 1.5hr⁻¹
 水素/オイル比 : 560m³/m³

原料油の性状

油種 : 脱硫処理分解系軽油
 比重(15/4℃) : 0.9089
 蒸留性状 : 初留点が177.0℃、50%点が276.0℃、90%点が341.1℃、終点が355.5℃
 硫黄分 : 180質量ppm
 飽和炭化水素成分 : 30.9容量%
 オレフィン成分 : 0.0容量%
 一環芳香族成分 : 45.3容量%
 二環芳香族成分 : 19.8容量%
 三環芳香族成分 : 4.0容量%
 全芳香族成分 : 69.1容量%

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.97ml/g、表面積342m²/gのシリカ-アルミナ(シリカ/アルミナ質量比=88/12、直径1/16インチの柱状成形物、酸量0.09mmol/g)37.29gを投入し、そこへ10%塩酸水溶液36.1713gに塩化白金酸6水和物0.5008gと塩化パラジウム0.3134gを溶解させた溶液をピペットを用いて添加し、実施例1と同じ条件で含浸、乾燥、焼成を行い、触媒Mを得た。

【0063】触媒Mの組成は、Pt(0.50質量%) - Pd(0.49質量%) - Cl(0.43質量%) / $SiO_2 - Al_2O_3$ (98.58質量%)であった。触媒Mの物理性状は、表面積298m²/g、細孔容積0.88ml/g、平均細孔径98Åであった。触媒Mの酸量は、0.07mmol/gであった。

【0064】〔脱硫処理分解系軽油の水素化処理反応〕
 実施例9~16、比較例6~11

上記の実施例及び比較例で調製した触媒A~D、I、Jを用い、以下の要領にて、下記性状の脱硫処理分解系軽油の水素化処理を行った。すなわち、先ず、触媒を高压流通式反応装置の反応器に充填して固定床式触媒層を形成し、下記の前処理条件で前処理した。次に、反応温度に加熱した原料油と水素含有ガスとの混合流体を、反応器の上部より導入して、下記の条件で水素化反応を進行させ、生成した生成油とガスの混合流体を反応器の下部より流出させ、気液分離器で生成油を分離した。

【0065】

セーボルト色 ; -16以下

【0066】反応結果については、以下の方法で解析した。300℃又は350℃の反応温度で反応装置をそれぞれ運転し、6日経過した時点でそれぞれの生成油試料を採取し、その性状を分析した。そして、脱芳香族率は、水素化反応によって原料油中の芳香族分が低減した割合と定義し、原料油及び生成油中の芳香族分の分析値から、数1に示す式により算出した。また、原料油及び生成油中の芳香族分の分析値と液空間速度とから、数1に示す式により反応速度定数を算出し、水素化反応の進行のし易さを評価した。なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。これらの結果

は、表1の通りであった。

【0067】

【数1】

$$\text{脱芳香族率}(\%) = [(A_F - A_P) / A_F] \times 100$$

A_F : 原料油中の芳香族分 (容量%)

A_P : 反応生成油中の芳香族分 (容量%)

$$\text{脱芳香族反応速度定数} = \ln(A_F / A_P) \times \text{LHSV}$$

LHSV : 液空間速度 (hr^{-1})

【0068】

【表1の1】

	実 施 例			
	9	10	11	12
触媒	A	A	B	B
反応温度℃	300	350	300	350
芳香族分vol%	64.0	57.3	62.6	54.2
脱芳香族率%	6.5	16.3	9.5	21.6
脱芳香族速度定数	0.10	0.27	0.15	0.37

【0069】

【表1の2】

	実 施 例			
	13	14	15	16
触媒	C	C	D	D
反応温度℃	300	350	300	350
芳香族分vol%	58.2	53.9	62.4	54.2
脱芳香族率%	15.7	22.0	3.7	6.8
脱芳香族速度定数	0.26	0.37	0.16	0.37

【0070】

【表1の3】

	比 較 例			
	6	7	8	9
触媒	I	I	J	J
反応温度℃	300	350	300	350
芳香族分vol%	66.0	63.9	65.6	58.3
脱芳香族率%	3.7	6.8	2.6	12.1
脱芳香族速度定数	0.06	0.11	0.04	0.19

【0071】

【表1の4】

	比較例	
	10	11
触媒	J	J
反応温度℃	300	350
芳香族分vol%	65.7	58.2
脱芳香族率%	2.5	12.2
脱芳香族速度定数	0.04	0.20

【0072】表1から判るように、本発明の触媒は、同一反応条件下で、比較触媒に比して、生成油中の芳香族化合物の含有率が少ない。これは、本発明の触媒が、 $560\text{ m}^3/\text{m}^3$ と言う高い水素/オイル比で、しかも従

原料油a

油種 ; 直留軽油と分解軽油との混合油を脱硫処理した軽油
 比重(15/4℃) ; 0.8440
 粘度(@30℃) ; $4.026\text{ mm}^2/\text{s}$
 蒸留性状 ; 初留点が172℃、50%点が289℃、
 終点が381℃
 硫黄分 ; 172質量ppm
 飽和炭化水素成分 ; 65.7容量%
 オレフィン成分 ; 0.0容量%
 全芳香族成分 ; 34.3容量%
 セーボルト色 ; -13.9

原料油b

油種 ; 直留軽油と分解軽油との混合油を脱硫処理した軽油
 比重(15/4℃) ; 0.8450
 粘度(@30℃) ; $4.144\text{ mm}^2/\text{s}$
 蒸留性状 ; 初留点が177℃、50%点が291℃、
 終点が382℃
 硫黄分 ; 320質量ppm
 飽和炭化水素成分 ; 64.1容量%
 オレフィン成分 ; 0.0容量%
 全芳香族成分 ; 35.9容量%
 セーボルト色 ; 0.1

【0075】反応結果については、実施例9～16、比較例6～11の脱硫処理分解軽油の水素化処理反応の場合と同様にして解析した。結果は、表2の通りであっ

来の水素化処理の際とはほぼ同じの水素分圧及び反応温度の下で、芳香族化合物の水素化反応に対して有効であること示している。

【0073】〔脱硫処理LCO/LGO混合軽油の水素化処理反応〕

実施例17～22、比較例12～16

上記の実施例及び比較例で調製した触媒A、E～H、I、L、Mを用い、実施例9～16、比較例6～11の脱硫処理分解軽油の水素化処理反応の場合と同一の反応装置を用い、同一の要領、同一の条件にて下記性状の脱硫処理LCO/LGO混合軽油の水素化処理を行い、同一の方法で反応結果を解析し、結果を表2に示した。

【0074】

た。

【0076】

【表2の1】

原料油aを使用した場合

	実施例		比較例	
	17	18	12	13
触媒	A	A	I	I
反応温度°C	300	350	300	350
芳香族分vol%	16.6	10.3	23.9	19.7
脱芳香族率%	52.5	70.5	31.5	44.4
脱芳香族速度定数	1.12	1.83	0.57	0.86
硫黄分 mass ppm	15	54	87	54
セーボルト色	9.3	-24.4	8.7	-16 以下

【0077】

【表2の2】

原料油bを使用した場合

	実 施 例			
	19	20	21	22
触媒	E	F	G	H
反応温度°C	300	300	300	300
芳香族分vol%	9.6	8.7	4.8	7.7
脱芳香族率%	73.3	75.7	86.7	79.9
脱芳香族速度定数	1.98	2.12	3.02	2.30
硫黄分 mass ppm	34	35	26	31
セーボルト色	18.4	18.5	19.1	18.4

【0078】

こと示している。

【表2の3】

【0080】

原料油bを使用した場合

	比 較 例		
	14	15	16
触媒	L	M	I
反応温度°C	300	300	300
芳香族分vol%	24.5	28.2	30.0
脱芳香族率%	31.7	21.6	16.5
脱芳香族速度定数	0.57	0.36	0.22
硫黄分 mass ppm	96	79	98
セーボルト色	15.7	14.3	13.1

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、次のような効果を奏することができる。

(1) 1環芳香族化合物の高い核水素化活性を有し、しかも高い耐硫黄性をも兼備するため、炭化水素油中の芳香族化合物の含有率を、大幅に低減させることができる。

(2) 従来の水素化処理条件と同様の条件で、硫黄分が数100質量ppmの原料油中の芳香族化合物の水素化処理を効率的に行うことができる。

(3) 多量の芳香族化合物を含有するLCO等の炭化水素油であっても、水素化処理によって芳香族化合物や硫黄化合物を効率的に減少させることができる。

(4) 排気ガス中のパティキュレートの発生を抑制することができる軽油基材であって、しかも硫黄含有量の少ない軽油基材を、低コストで供給することができる。

(5) 反応条件を従来の水素化処理の際の反応条件とはほぼ同じとすることがきるため、従来の装置を大幅改造することなく転用できる。

【0079】表2から判るように、本発明の触媒は、同一反応条件下で、比較触媒に比1て、生成油中の芳香族化合物の含有率が少ない。これは、本発明の触媒が、 $560\text{ m}^3/\text{m}^3$ という高い水素/オイル比で、しかも従来の水素化処理の際とはほぼ同じの水素分圧及び反応温度の下で、芳香族化合物の水素化反応に対して有効である

フロントページの続き

(72)発明者 藤川 貴志
埼玉県草加市花栗 4 - 20 - 2 - 402

(72)発明者 柴田 行雄
埼玉県草加市花栗 4 - 20 - 4 - 403